

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 9 月 15 日 (15.09.2005)

PCT

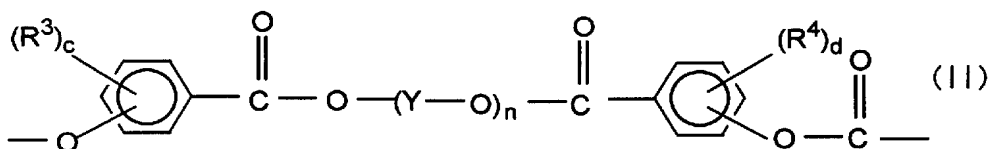
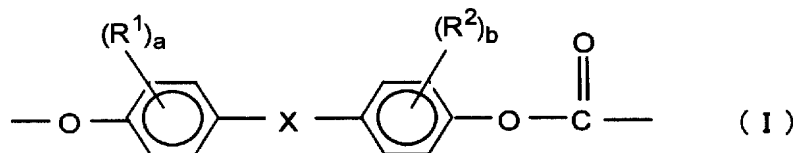
(10) 国際公開番号
WO 2005/085320 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 64/06, (72) 発明者; および
C08L 69/00, G02B 1/04, 6/00 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石川 康弘
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/002744 (ISHIKAWA, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原
(22) 国際出願日: 2005 年 2 月 21 日 (21.02.2005) 市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 川東 宏至 (KAWATO,
(25) 国際出願の言語: 日本語 Hiroshi) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸
(26) 国際公開の言語: 日本語 1 番地 1 Chiba (JP). 佐藤 淳 (SATO, Atsushi) [JP/JP];
(30) 優先権データ: 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP).
特願2004-058462 2004 年 3 月 3 日 (03.03.2004) JP (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産 1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 プリデ
株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒 ストン虎ノ門ビル 6 階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).
1008321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP). (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

[続葉有]

(54) Title: COPOLYCARBONATE, COPOLYCARBONATE COMPOSITION, AND OPTICAL MOLDED ARTICLE OBTAINED THEREFROM

(54) 発明の名称: ポリカーボネート共重合体、ポリカーボネート共重合体組成物及びそれらからなる光学成形品



(57) Abstract: A copolycarbonate which can be molded as a molding material under a wide range of molding conditions and, as a result, gives a satisfactory optical molding. The copolycarbonate has repeating units represented by the following general formulae (I) and (II), the content of repeating units represented by the general formula (II) being 1 to 30% by mass, and has a reduced viscosity of 30 to 71. In the formulae, R¹ and R² each represents C₁₋₆ alkyl; X represents a single bond, C₁₋₈ alkylene, C₂₋₈ alkylidene, C₅₋₁₅ cycloalkylene, C₅₋₁₅ cycloalkylidene, -S-, -SO-, -SO₂-, -O-, -CO-, etc.; R³ and R⁴ each represents C₁₋₃ alkyl; Y represents C₂₋₁₅ linear or branched alkylene; a to d each is an integer of 0 to 4; and n is an integer of 2 to 450.

(57) 要約: 成形原料として幅広い成形条件に対応でき、結果として良好な光学成形品を与えるポリカーボネート共重合体を提供する。下記一般式 (I) 及び (II) で表される繰り返し単位を有し、下記一般式 (II) で表される繰り返し単位の含有量が 1 ~ 30 質量%であり、粘度数が 30 ~ 71 であるポリカーボネート共重合体である。式中、R¹ 及び R² は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、X は単結合、炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基、炭素数 2 ~ 8 のアルキリデン基、炭素数 5 ~ 15 のシクロアルキレン基、炭素数 5 ~ 15 のシクロアルキリデン基、-S-、-SO-、-SO₂-、-O-、-CO-などを示す。R³ 及び R⁴ は、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、Y は炭素数 2 ~ 15 の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示す。a ~ d は、それぞれ 0 ~ 4 の整数、n は 2 ~ 450 の整数である。【化 1】



WO 2005/085320 A1



SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

ポリカーボネート共重合体、ポリカーボネート共重合体組成物及びそれらからなる光学成形品

技術分野

[0001] 本発明は、ポリカーボネート共重合体、ポリカーボネート共重合体組成物、ポリカーボネート系樹脂組成物及びそれらを使用した光学成形品に関する。より詳しくは、特定の繰返し構成単位を有するポリカーボネート共重合体、この共重合体と他のポリカーボネート樹脂を含むポリカーボネート共重合体組成物、これらにアクリル系樹脂を配合したポリカーボネート系樹脂組成物及びそれらを成形してなるレンズ、導光板等の光学成形品に関する。

背景技術

[0002] ポリカーボネート(以下、PCと略記することがある。)樹脂は主にビスフェノールAを原料として製造され、透明性、耐熱性、機械特性などに優れることから幅広い用途で使用されている。しかし、このPC樹脂をレンズ、導光板、光ディスク等の光学部品に用いた場合、流動性が低いため満足な成形品が得られないといった問題があり、流動性の一層の向上が望まれ、種々の改良されたポリカーボネートが提案されている。

流動性を改良する方法として、共重合、分子鎖末端の変性などを行うことによりPC樹脂の構造を変える方法が報告されている。例えば、分子鎖末端を長鎖アルキル基で変性したPC樹脂が提案されている(例えば、特許文献1参照)。しかしながら、この方法によって得た末端変性PC樹脂は、流動性向上に働く部位が分子鎖末端部だけであるため、長鎖アルキル基の導入量に限界があり、流動性向上の大きさが十分とは言えないレベルであった。

その問題を解決する方法として、オクチレンービス(p-ヒドロキシベンゾエート)を共重合したPC樹脂が提案されている(例えば、特許文献2参照)。しかしながら、この方法によって得たPC共重合体は、比較的成形温度が低い場合は問題が無いが、転写性等を上げるために成形温度を280℃以上とした場合、分解等によるガス発生等が生じ易いという問題がある。また、ポリテトラメチレングリコールービス(4-ヒドロキシベ

ンゾエート)を共重合して得られるPC共重合体が開示されており(例えば、特許文献3参照)、このPC共重合体は、高い靱性を示すことが知られているが、優れた転写性、成形性を示す材料として技術的に確立されていないのが現状である。

[0003] 特許文献1:特開2003-96180号公報

特許文献2:特開昭61-16923号公報

特許文献3:特開昭62-79222号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、成形時の流動性が著しく改良されている上に、熱安定性に優れるため、成形原料として幅広い成形条件に対応でき、結果として良好な光学成形品を与えるポリカーボネート共重合体、ポリカーボネート共重合体組成物、ポリカーボネート系樹脂組成物及びそれらからなる光学成形品を提供することを目的とするものである。

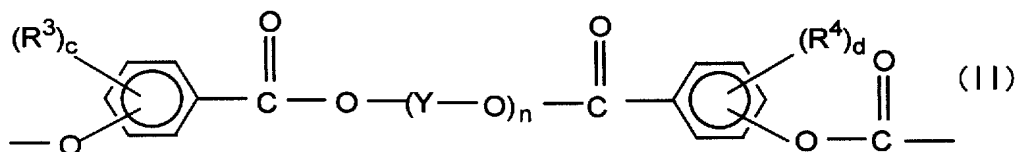
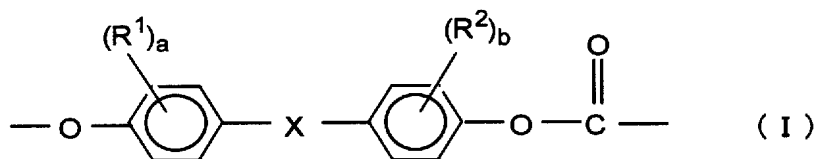
課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定の繰り返し単位を特定量有し、かつ粘度数が特定の範囲にあるPC共重合体により上記目的が達成されることを見出した。すなわち、このPC共重合体を光学成形品の材料として用いると、転写性が良好であるため輝度が向上し、かつ残留歪みが少なく、複屈折が低減することを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、以下のポリカーボネート共重合体、ポリカーボネート共重合体組成物及びそれらからなる光学成形品を提供するものである。

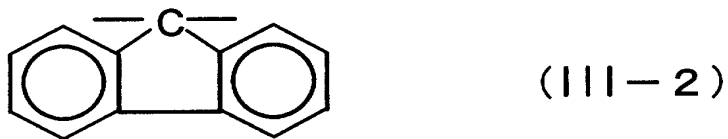
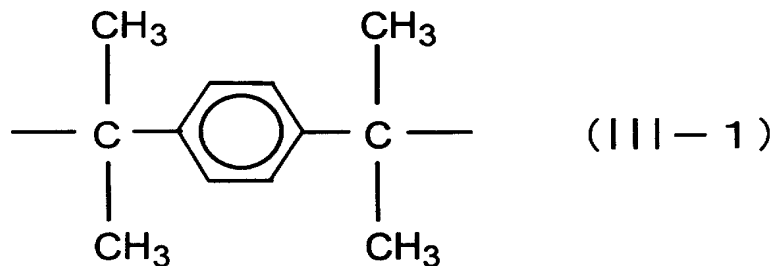
1. 下記一般式(I)及び(II)

[0006] [化1]



[式中、R¹及びR²は、それぞれ独立に炭素数1〜6のアルキル基を示す。Xは単結合、炭素数1〜8のアルキレン基、炭素数2〜8のアルキリデン基、炭素数5〜15のシクロアルキレン基、炭素数5〜15のシクロアルキリデン基、−S−、−SO−、−SO₂−、−O−、−CO−又は下記式(III-1)もしくは下記式(III-2)

[0007] [化2]



[0008] で表される結合を示す。R³及びR⁴は、それぞれ独立に炭素数1〜3のアルキル基を示し、Yは炭素数2〜15の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示す。a〜dは、それぞれ0〜4の整数であり、nは2〜450の整数である。]

で表される繰り返し単位を有し、上記一般式(II)で表される繰り返し単位の含有量が1〜30質量%であり、粘度数が30〜71であることを特徴とするポリカーボネート共重

合体。

2. 一般式(II)において、Yが、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)-$ 及び $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ から選ばれる一種以上である上記1に記載のポリカーボネート共重合体。

3. 粘度数が37～62である上記1又は2記載のポリカーボネート共重合体。

4. 280℃における流れ値(Q値)が $30 \times 10^{-2} \text{ mL/s}$ 以上である上記1～3のいずれかに記載のポリカーボネート共重合体。

5. 上記1～4のいずれかに記載のポリカーボネート共重合体と、他のポリカーボネート樹脂を含むポリカーボネート共重合体組成物。

6. (A) 上記1～4のいずれかに記載のポリカーボネート共重合体又は上記5に記載のポリカーボネート共重合体組成物100質量部と、(B) 分子量が200～10万のアクリル系樹脂0.01～1質量部を含むポリカーボネート系樹脂組成物。

7. さらに、(C) 脂環式エポキシ化合物0.01～1質量部又は(D) アルコキシ基、ビニル基及びフェニル基から選ばれる一種以上を有するポリシロキサン化合物0.01～3質量部を含む上記6に記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

8. 上記1～4のいずれかに記載のポリカーボネート共重合体、上記5に記載のポリカーボネート共重合体組成物又は上記6もしくは7に記載のポリカーボネート系樹脂組成物からなる光学成形品。

9. 上記1～4のいずれかに記載のポリカーボネート共重合体、上記5に記載のポリカーボネート共重合体組成物又は上記6もしくは7に記載のポリカーボネート系樹脂組成物からなる導光板。

10. 上記1～4のいずれかに記載のポリカーボネート共重合体、上記5に記載のポリカーボネート共重合体組成物又は上記6もしくは7に記載のポリカーボネート系樹脂組成物からなるレンズ。

発明の効果

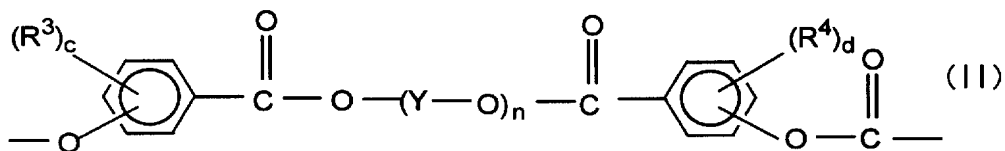
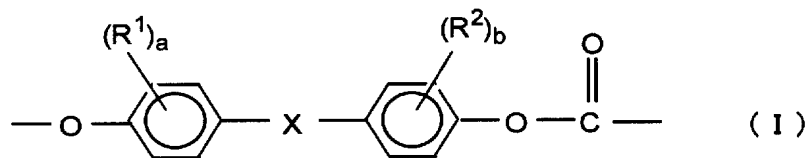
[0009] 本発明によれば、輝度が向上し、かつ複屈折が低減した光学成形品を与えるポリカーボネート共重合体、このものを含むポリカーボネート共重合体組成物及びポリカーボネート系樹脂組成物を提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 本発明のPC共重合体は、フェノール変性ジオール共重合ポリカーボネートであり、界面重合法と呼ばれる慣用の製造方法により製造することができる。すなわち、二価フェノール、フェノール変性ジオール及びホスゲン等のカーボネート前駆体を反応させる方法により製造することができる。具体的には、例えば、塩化メチレンなどの不活性溶媒中において、公知の酸受容体や分子量調節剤の存在下、更に必要により触媒や分岐剤を添加し、二価フェノール、フェノール変性ジオール及びホスゲン等のカーボネート前駆体を反応させる。

本発明のPC共重合体は、後述する二価フェノールとフェノール変性ジオールとを界面重合法によって共重合させることにより得ることができ、下記一般式(I)及び(II)

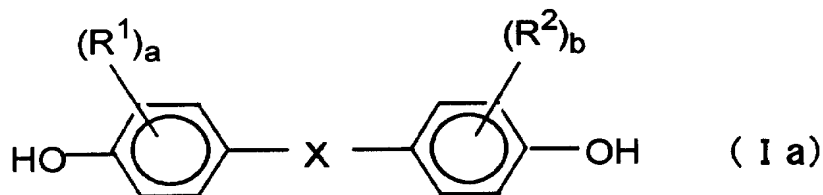
[0011] [化3]



(式中、 $R^1 \sim R^4$ 、X、Y、 $a \sim d$ 及び n については後述する。)

[0012] で表される繰り返し単位を有する。二価フェノールとしては、下記一般式(Ia)

[0013] [化4]

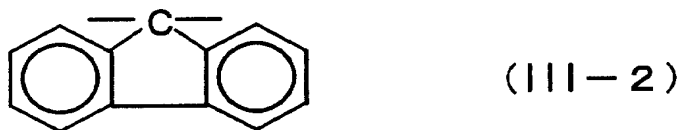
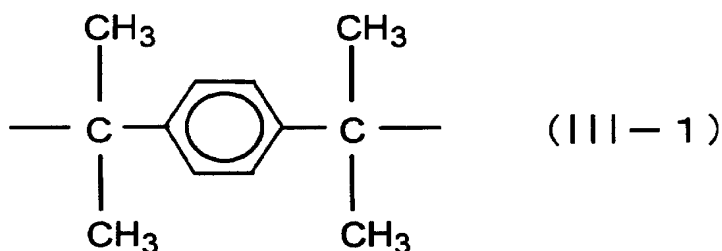


[0014] で表される化合物を挙げることができる。一般式(Ia)において、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基を示し、アルキル基は直鎖状、分岐状及び環状

のいずれであってもよい。アルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などを挙げることができる。a及びbは、それぞれ R^1 及び R^2 の置換数を示し、0～4の整数である。なお、 R^1 が複数ある場合、複数の R^1 は互いに同一でも異なっているいてもよく、 R^2 が複数ある場合、複数の R^2 は互いに同一でも異なっているいてもよい。

Xは単結合、炭素数1～8のアルキレン基(例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基など)、炭素数2～8のアルキリデン基(例えばエチリデン基、イソプロピリデン基など)、炭素数5～15のシクロアルキレン基(例えばシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基など)、炭素数5～15のシクロアルキリデン基(例えばシクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基など)、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 結合又は下記式(III-1)もしくは下記式(III-2)

[0015] [化5]



[0016] で表される結合を示す。

上記一般式(Ia)で表される二価フェノールとしては、様々なものがあるが、特に、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[通称:ビスフェノールA]が好適である。ビスフェノールA以外のビスフェノールとしては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フ

ェニルメタン;2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン;ビス(4-ヒドロキシフェニル)ナフチルメタン;1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-7-ブチルフェニル)プロパン;2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブromoフェニル)プロパン;2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-テトラメチルフェニル)プロパン;2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)プロパン;2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-テトラクロロフェニル)プロパン;2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-テトラブromoフェニル)プロパン等のビス(ヒドロキシアリール)アルカン類、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン;1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン;1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン;2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ノルボルネン;等のビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、4, 4'-ジヒドロキシフェニルエーテル;4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルフェニルエーテル等のジヒドロキシアリールエーテル類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド;4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルフィド等のジヒドロキシジアリールスルフィド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド;4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホキシド等のジヒドロキシジアリールスルホキシド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン;4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホン等のジヒドロキシジアリールスルホン類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルなどのジヒドロキシジフェニル類、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン;9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンなどのジヒドロキシジアリールフルオレン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アダマンタン;2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アダマンタン;1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5, 7-ジメチルアダマンタンなどのジヒドロキシジアリールアダマンタン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、4, 4'-[1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスフェノール、10, 10-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-9-アントロン、1, 5-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-2, 3-ジオキサペンタエン、 α , ω -ビスヒドロキシフェニルポリジメチルシロキサン化合物などが挙げられる。これらの二価フェノールは、それぞれ単独で用いてもよいし、二種以上を混合して用いてもよい。

[0017] 分子量調節剤としては通常、PC樹脂の重合に用いられるものなら、各種のものを

用いることができる。具体的には、一価フェノールとして、例えば、フェノール、o-n-ブチルフェノール、m-n-ブチルフェノール、p-n-ブチルフェノール、o-イソブチルフェノール、m-イソブチルフェノール、p-イソブチルフェノール、o-t-ブチルフェノール、m-t-ブチルフェノール、p-t-ブチルフェノール、o-n-ペンチルフェノール、m-n-ペンチルフェノール、p-n-ペンチルフェノール、o-n-ヘキシルフェノール、m-n-ヘキシルフェノール、p-n-ヘキシルフェノール、p-t-オクチルフェノール、o-シクロヘキシルフェノール、m-シクロヘキシルフェノール、p-シクロヘキシルフェノール、o-フェニルフェノール、m-フェニルフェノール、p-フェニルフェノール、o-n-ノニルフェノール、m-n-ノニルフェノール、p-n-ノニルフェノール、o-クミルフェノール、m-クミルフェノール、p-クミルフェノール、o-ナフチルフェノール、m-ナフチルフェノール、p-ナフチルフェノール；2, 5-ジ-t-ブチルフェノール；2, 4-ジ-t-ブチルフェノール；3, 5-ジ-t-ブチルフェノール；2, 5-ジクミルフェノール；3, 5-ジクミルフェノール；p-クレゾール、ブロモフェノール、トリブロモフェノール、平均炭素数12〜35の直鎖状又は分岐状のアルキル基をオルト位、メタ位又はパラ位に有するモノアルキルフェノール；9-(4-ヒドロキシフェニル)-9-(4-メトキシフェニル)フルオレン；9-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-9-(4-メトキシ-3-メチルフェニル)フルオレン；4-(1-アダマンチル)フェノールなどが挙げられる。これらの一価フェノールのなかでは、p-t-ブチルフェノール、p-クミルフェノール、p-フェニルフェノールなどが好ましく用いられる。

- [0018] 触媒としては、相間移動触媒、例えば三級アミン又はその塩、四級アンモニウム塩、四級ホスホニウム塩などを好ましく用いることができる。三級アミンとしては、例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、ピリジン、ジメチルアニリンなどが挙げられ、また三級アミン塩としては、例えばこれらの三級アミンの塩酸塩、臭素酸塩などが挙げられる。四級アンモニウム塩としては、例えばトリメチルベンジルアンモニウムクロリド、トリエチルベンジルアンモニウムクロリド、トリブチルベンジルアンモニウムクロリド、トリオクチルメチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムブロミドなどが、四級ホスホニウム塩としては、例えばテトラブチルホスホニウムクロリド、テトラブチルホスホニウムブロミドなど

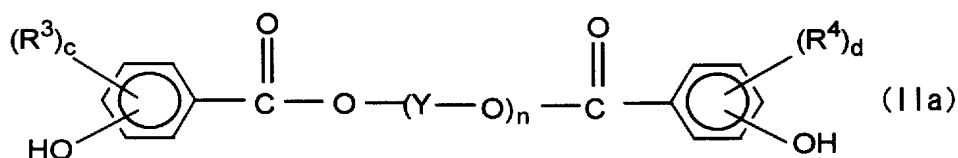
が挙げられる。これらの触媒は、それぞれ単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。上記触媒の中では、三級アミンが好ましく、特にトリエチルアミンが好適である。

[0019] 不活性有機溶剤としては、各種のものがある。例えば、ジクロロメタン(塩化メチレン);トリクロロメタン;四塩化炭素;1, 1-ジクロロエタン;1, 2-ジクロロエタン;1, 1, 1-トリクロロエタン;1, 1, 2-トリクロロエタン;1, 1, 1, 2-テトラクロロエタン;1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン;ペンタクロロエタン;クロロベンゼンなどの塩素化炭化水素や、トルエン、アセトフェノンなどが挙げられる。これらの有機溶剤はそれぞれ単独で用いてもよいし、二種以上組み合わせて用いてもよい。これらの中では、特に塩化メチレンが好適である。

[0020] 分岐剤として、例えば、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン;4, 4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール; α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン;1-[α -メチル- α -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[α' , α' -ビス(4''-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン;フロログリシン, トリメリト酸, イサチンビス(o-クレゾール)等の官能基を3つ以上有する化合物を用いることもできる。

本発明において用いるフェノール変性ジオールは、下記一般式(IIa)

[0021] [化6]



[式中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に炭素数1〜3のアルキル基を示し、Yは炭素数2〜15の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示す。c及びdは0〜4の整数であり、nは2〜450の整数である。]

[0022] で表される化合物である。 R^3 及び R^4 で示されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基及びイソプロピル基が挙げられる。 R^3 が複数ある場合、複数の R^3 は互いに同一でも異なってもよく、 R^4 が複数ある場合、複数の R^4 は互いに同一

でも異なってもよい。Yで示される炭素数2〜15の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、ペンチレン基及びイソペンチレン基などのアルキレン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、ブチリデン基、イソブチリデン基、ペンチリデン基及びイソペンチリデン基などのアルキリデン残基が挙げられる。nは2〜200であることが好ましく、より好ましくは6〜70である。

上記一般式(IIa)で表されるフェノール変性ジオールは、ヒドロキシ安息香酸又はそのアルキルエステル、酸塩化物とポリエーテルジオールから誘導される化合物である。フェノール変性ジオールは、特開昭62-79222号公報、特開昭60-79072号公報、特開2002-173465号公報等で提案されている方法により合成ができるが、これらの方法により得られるフェノール変性ジオールに対し適宜精製を加えることが望ましい。精製方法としては、例えば、反応後段で系内を減圧にし、過剰の原料(例えばパラヒドロキシ安息香酸)を留去する方法、フェノール変性ジオールを水又はアルカリ水溶液(例えば炭酸水素ナトリウム水溶液)等で洗浄する方法などが望ましい。

[0023] ヒドロキシ安息香酸アルキルエステルとしては、ヒドロキシ安息香酸メチルエステル、ヒドロキシ安息香酸エチルエステルなどが代表例である。ポリエーテルジオールは、 $\text{HO}-(\text{Y}-\text{O})_n-\text{H}$ で表され、炭素数2〜15の直鎖状または分岐状のアルキルエーテルの繰返しからなるものである。具体的には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどが挙げられる。入手性及び疎水性の観点からポリテトラメチレングリコールが特に好ましい。ポリエーテルジオールのエーテル部の繰返し数nは2〜200、好ましくは6〜70であるものが好ましい。nが2以上であると、フェノール変性ジオールを共重合する際の効率が良く、nが70以下であると、PC共重合体の耐熱性の低下が小さいという利点がある。

酸塩化物の代表例としてはヒドロキシ安息香酸とホスゲンから得られるものが代表例である。より具体的には特許2652707号公報等に記載の方法により得ることができる。ヒドロキシ安息香酸又はそのアルキルエステルはパラ体、メタ体、オルト体のいずれでも良いが、共重合反応の面からはパラ体が好ましい。オルト体は水酸基に対

する立体障害のため共重合の反応性に劣るおそれがある。

- [0024] PC共重合体の製造工程において、フェノール変性ジオールは、その変質等を防ぐため、可能な限り塩化メチレン溶液として用いるのが好ましい。塩化メチレン溶液として用いることができない場合、NaOH等のアルカリ水溶液として用いることができる。

PC共重合体において、フェノール変性ジオールの共重合量を増やせば流動性は改善されるが耐熱性が低下する。従って、フェノール変性ジオールの共重合量は所望の流動性と耐熱性のバランスにより選択することが好ましい。フェノール変性ジオール共重合量が40質量%を超えると特開昭62-79222号公報に示されるように、エラストマー状となり、一般のPC樹脂と同様の用途への適用ができなくなるおそれがある。100℃以上の耐熱性を保持するにはPC共重合体中に含まれるフェノール変性ジオール残基の量は、本発明においては1〜30質量%であることを要し、好ましくは1〜20質量%、より好ましくは1〜15質量%である。

- [0025] 本発明のPC共重合体は、粘度数が30〜71 (M_v (粘度平均分子量) = 10,000〜28,100に相当)あることを要し、好ましくは37〜62 (M_v = 13,100〜24,100に相当)である。後述するPC共重合体組成物、PC系樹脂組成物においても同様である。粘度数が30以上であると機械物性が良好であり、粘度数が70以下であると、モノマーの共重合効果が良好に発揮される。また、高流動性を発現させようとする多量のモノマーが必要となるが、粘度数が71以下であると、モノマーの使用に対して耐熱性が大きく低下することがない。なお、粘度数は、ISO 1628-4(1999)に準拠して測定した値である。

本発明のPC共重合体は、280℃における流れ値(Q値)が $30 \times 10^{-2} \text{ mL/s}$ 以上であることが好ましく、 $40 \times 10^{-2} \text{ mL/s}$ 以上がより好ましい。流れ値(Q値)とは、JIS K7210に準拠し、高架式フローテスターで測定した熔融粘度であり、流れ値(Q値)が $30 \times 10^{-2} \text{ mL/s}$ 以上であると、PC共重合体の熔融粘度が高くなりすぎることがない。後述するPC共重合体組成物、PC系樹脂組成物においても同様である。

- [0026] 本発明のPC共重合体は、そのまま各種光学成形品の材料とすることもできるが、本発明のPC共重合体に他のPC樹脂を混合したPC共重合体組成物としてもよい。また、これらのPC共重合体及びPC共重合体組成物を導光板や光学レンズなどに用

いるときは、光線透過率を上げる目的で、(B)分子量が200〜10万のアクリル系樹脂を配合することが好ましく、この(B)成分に加えて、(C)脂環式エポキシ化合物又は(D)アルコキシ基、ビニル基及びフェニル基から選ばれる一種以上を有するポリシロキサン化合物を配合したPC系樹脂組成物とすることがより好ましい。

本発明のPC共重合体に配合する他のPC樹脂としては、市販されているPC樹脂を用いることができる。他のPC樹脂の配合量は、本発明の効果を損なわない点から、PC共重合体100質量部に対し300質量部以下が好ましく、10〜200質量部がより好ましい。

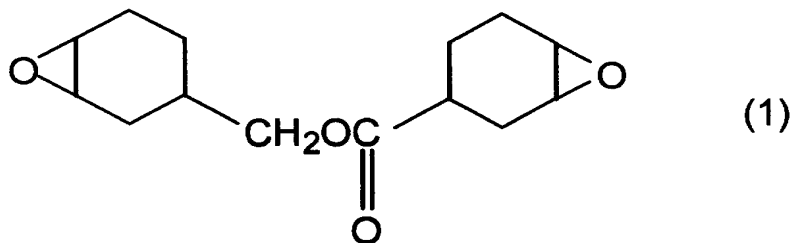
[0027] 上記(B)成分のアクリル系樹脂とは、アクリル酸、アクリル酸エステル、アクリロニトリル及びその誘導体のモノマー単位から選ばれる少なくとも一種を繰り返し単位とするポリマーをいい、単独重合体又はスチレン、ブタジエン等との共重合体をいう。具体的にはポリアクリル酸、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、ポリアクリロニトリル、アクリル酸エチル−アクリル酸−2−クロロエチル共重合体、アクリル酸−*n*−ブチル−アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル−スチレン共重合体、アクリロニトリル−ブタジエン共重合体、アクリロニトリル−ブタジエン−スチレン共重合体などが挙げられる。これらの中でも、特に、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)を好適に用いることができる。

(B)成分のアクリル系樹脂は、分子量が200〜10万であることを要し、好ましくは2万〜6万である。分子量が200〜10万であると、成形時に、PC共重合体及び他のPC樹脂と、アクリル系樹脂間の相分離が速くなりすぎることがないので、成形品において十分な透明性が得られる。ポリメタクリル酸メチル(PMMA)としては公知のものを使用することができるが、通常、過酸化物、アゾ系の重合開始剤の存在下、メタクリル酸メチルモノマーを塊状重合して製造されたものが好ましい。

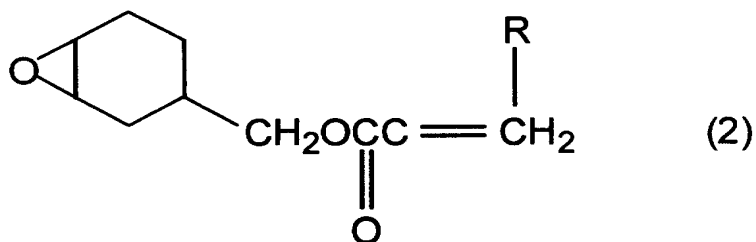
アクリル系樹脂の配合量は、(A)本発明のPC共重合体、又は本発明のPC共重合体に他のPC樹脂を混合したPC共重合体組成物100質量部に対し、通常0.01〜1質量部程度であり、好ましくは0.05〜0.5質量部、より好ましくは0.1〜0.3質量部である。アクリル系樹脂の配合量が0.01質量部以上であると、成形品の透明性が向上し、1質量部以下であると、他の所望物性を損なうことなく透明性を保持することができる。

[0028] 上記(C)成分の脂環式エポキシ化合物とは、脂環式エポキシ基、すなわち脂肪族環内のエチレン結合に酸素1原子が付加したエポキシ基をもつ環状脂肪族化合物をいい、具体的には特開平11-158364号公報に示された下記式(1)～(10)で表されるものが好適に用いられる。

[0029] [化7]

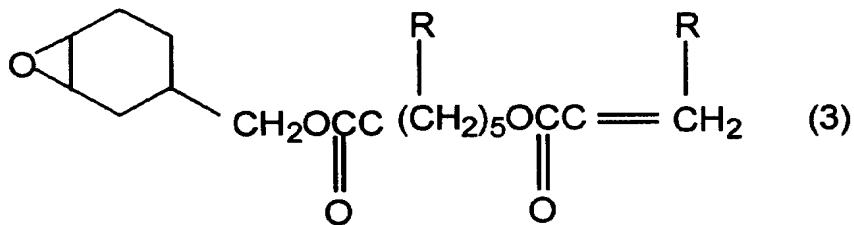


[0030] [化8]



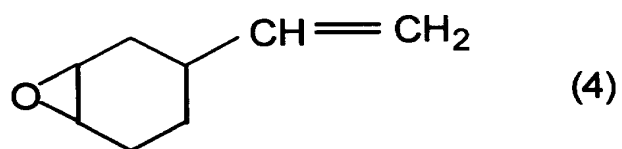
(R: H又はCH₃)

[0031] [化9]

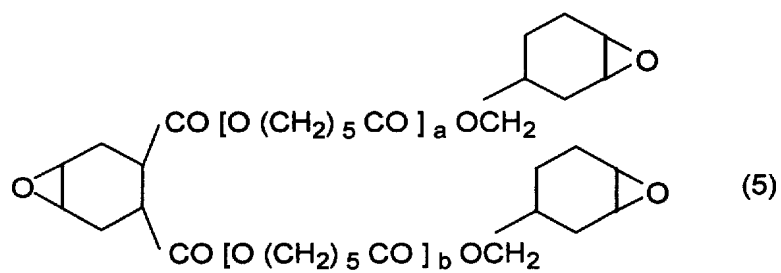


(R: H又はCH₃)

[0032] [化10]

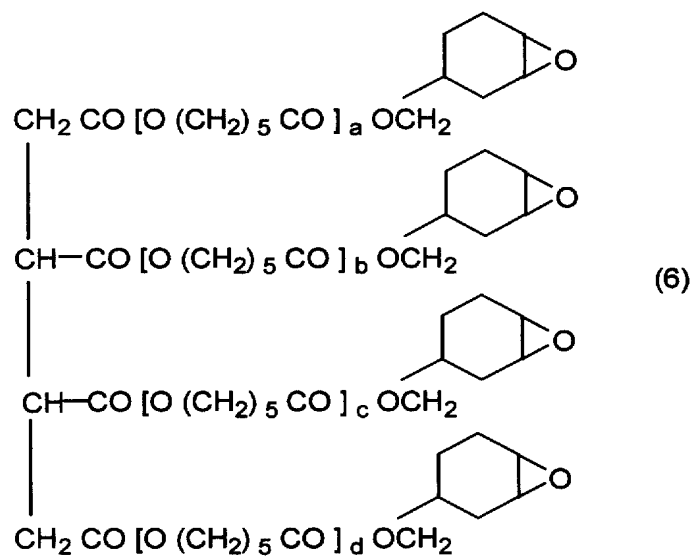


[0033] [化11]



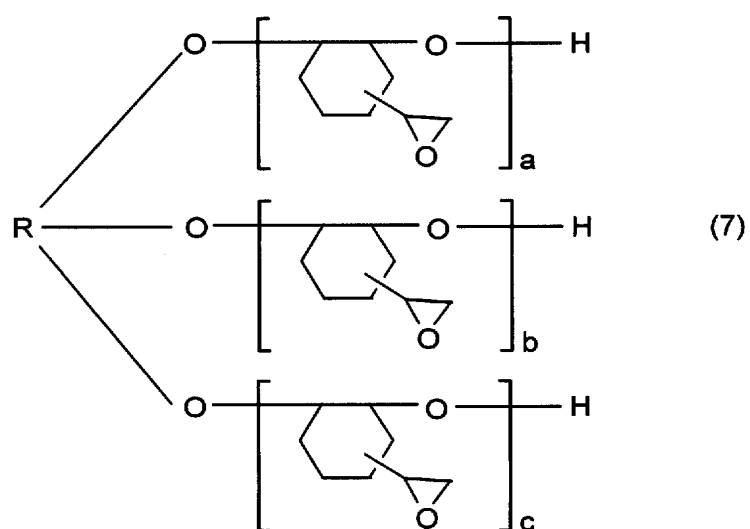
(a+b=1又は2)

[0034] [化12]



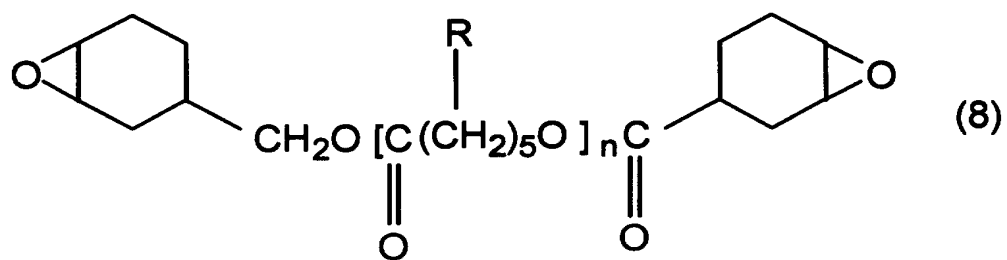
(a+b+c+d=1~3)

[0035] [化13]



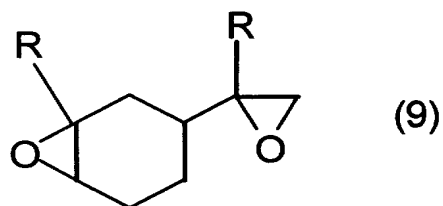
(a+b+c=n(整数), R:炭化水素基)

[0036] [化14]



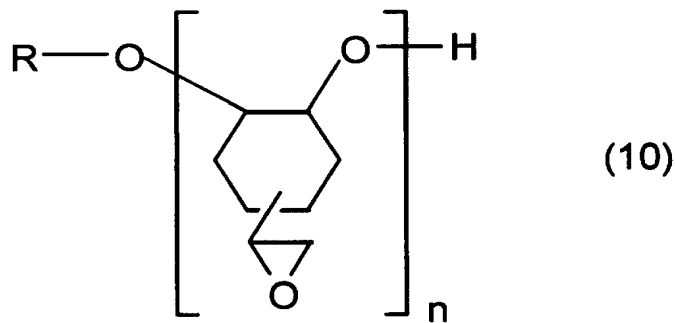
(n:整数, R:炭化水素基)

[0037] [化15]



(R:炭化水素基)

[0038] [化16]



(n: 整数, R: 炭化水素基)

[0039] 上記脂環式エポキシ化合物の中でも、式(1)、式(7)又は式(10)で表される化合物が、PC系樹脂への相溶性に優れ、透明性を損なうことがない点でより好ましく用いられる。上記(A)成分に脂環式エポキシ化合物を配合することにより、より透明性を向上させることが可能になり、さらに耐加水分解性も向上させることが可能となる。(C)成分の脂環式エポキシ化合物の配合量は、(A)成分100質量部に対し、通常0.01〜1質量部程度であり、好ましくは0.02〜0.2質量部である。この配合量を0.01質量部以上とすることにより添加効果が得られ、1質量部以下とすることにより、相分離が助長されることがなく、透明性が得られる。

[0040] 上記(D)成分のポリシロキサン化合物は、シリコン系化合物に、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基)、ビニル基及びフェニル基から選ばれる一種以上の官能基を導入した反応性シリコン系化合物であり、オルガノポリシロキサンなどが挙げられる。この(D)成分は、PC系樹脂において安定剤として作用する化合物であり、(D)成分を配合すると、成形時の熱劣化による黄変、シルバー(銀条)等の外観不良、気泡混入を防止することができる。(D)成分の配合量は、(A)成分100質量部に対し、通常0.01〜3質量部程度、好ましくは0.05〜2質量部の範囲から適宜選ばれる。0.01質量部以上であると添加の効果が発現し、3質量部以下であると成形品に曇り等が生じることがない。

[0041] 本発明のPC共重合体、PC共重合体組成物、PC系樹脂組成物には、上記各成分の他に必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で各種添加剤を配合してもよ

い。各種添加剤としては、例えば、アリールホスフィン系、亜リン酸エステル系、リン酸エステル系、ヒンダードフェノール系等の酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系等の紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系等の光安定剤、脂肪族カルボン酸エステル系化合物、パラフィン系化合物、シリコンオイル、ポリエチレンワックスなどの内部潤滑剤、常用の難燃化剤、難燃助剤、離型剤、帯電防止剤、着色剤などが挙げられる。

実施例

[0042] 次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

製造例1[ポリテトラメチレングリコールービス(4-ヒドロキシベンゾエート)の合成]

窒素雰囲気下、ポリテトラメチレングリコール (PTMG、Mn(数平均分子量)=1000) 100質量部とメチルp-ヒドロキシ安息香酸33.4質量部をジブチル錫オキシド0.5質量部の存在下で220℃で加熱し、メタノールを留去した。

反応系内を減圧にし、過剰のp-ヒドロキシ安息香酸メチルエステルを留去した。反応生成物5.0質量部を塩化メチレン30容量部に溶解した。この塩化メチレン溶液に8質量%炭酸水素ナトリウム水溶液10容量部を加え、20分間激しく混合した後、遠心分離により塩化メチレン相を採取した。塩化メチレン相を減圧下で濃縮し、フェノール変性ジオールであるポリテトラメチレングリコールービス(4-ヒドロキシベンゾエート)を得た。HPLC(高速液体クロマトグラフィー)により、ポリテトラメチレングリコールービス(4-ヒドロキシベンゾエート)中のp-ヒドロキシ安息香酸及びp-ヒドロキシ安息香酸メチルを、下記の方法により定量した結果、p-ヒドロキシ安息香酸は10質量ppm未満、p-ヒドロキシ安息香酸メチルは0.2質量%であった。

[0043] <p-ヒドロキシ安息香酸及びp-ヒドロキシ安息香酸メチルの定量>

下記の条件のHPLC(高速液体クロマトグラフィー)により、標準品により作成した検量線に基づいて定量した。

カラム:GLサイエンス社製ODS-3

カラム温度:40℃で、

溶媒:0.5質量%リン酸水溶液とアセトニトリルの容量比1:2混合液

流速:1.0mL/分

[0044] 製造例2〜4[ポリテトラメチレングリコールービス(4-ヒドロキシベンゾエート)の合成]

製造例1において、ポリテトラメチレングリコール(Mn=1000)の代わりに、ポリテトラメチレングリコール(Mn=600)(製造例2)、ポリテトラメチレングリコール(Mn=2000)(製造例3)、ポリテトラメチレングリコール(Mn=2900)(製造例4)を用いた以外は、それぞれ製造例1と同様にして、ポリテトラメチレングリコールービス(4-ヒドロキシベンゾエート)を得た。

[0045] 実施例1(PC共重合体の製造)

(1)PCオリゴマー合成工程

濃度5.6質量%水酸化ナトリウム水溶液に、後に溶解するビスフェノールA(BPA)に対して2000質量ppmの亜二チオン酸ナトリウムを加え、ここにBPA濃度が13.5質量%になるようにBPAを溶解し、BPAの水酸化ナトリウム水溶液を調製した。内径6mm、管長30mの管型反応器に、上記BPAの水酸化ナトリウム水溶液を40L/hr及び塩化メチレンを15L/hrの流量で連続的に通すと共に、ホスゲンを4.0kg/hrの流量で連続的に通した。管型反応器はジャケット部分を有しており、ジャケットに冷却水を通して反応液の温度を40℃以下に保った。

管型反応器から送出された反応液は、後退翼を備えた内容積40Lのバッフル付き槽型反応器へ連続的に導入され、ここにさらにBPAの水酸化ナトリウム水溶液を2.8L/hr、25質量%水酸化ナトリウム水溶液を0.07L/hr、水を17L/hr、1質量%トリエチルアミン水溶液を0.64L/hrの流量で供給し、29〜32℃で反応を行った。槽型反応器から反応液を連続的に抜き出し、静置することで水相を分離除去し、塩化メチレン相を採取した。このようにして得られたポリカーボネートオリゴマー溶液は、オリゴマー濃度329g/L、クロロホーマート基濃度0.74mol/Lであった。

[0046] (2)PC共重合体の重合工程

邪魔板、パドル型攪拌翼を備えた内容積50Lの槽型反応器に上記オリゴマー溶液7.5L、塩化メチレン4.7L、製造例2で得たポリテトラメチレングリコールービス(4-ヒドロキシベンゾエート)136g(PTMG鎖のMn=600)、トリエチルアミン4.4mLを仕込み、ここに6.4質量%水酸化ナトリウム水溶液1389gを攪拌下で添加し、10分間

PCオリゴマーとポリテトラメチレングリコールービス(4-ヒドロキシベンゾエート)の反応を行った。次いで、p-tert-ブチルフェノール(PTBP)の塩化メチレン溶液(PTBP92.9gを塩化メチレン0.3Lに溶解したもの)、BPAの水酸化ナトリウム水溶液(NaOH266gと亜二チオン酸ナトリウム0.9gを水3.9Lに溶解した水溶液に、BPA443gを溶解したものを)を添加し、30分間重合反応を行った。希釈のため塩化メチレン30Lを加え10分間攪拌した後、PC共重合体を含む有機相と過剰のBPA及びNaOHを含む水相に分離し、有機相を単離した。

このようにして得られたPC共重合体の塩化メチレン溶液を、その溶液に対して15容量%の量の0.03mol/L水酸化ナトリウム水溶液、0.2mol/L塩酸で順次洗浄し、次いで洗浄後の水相中の電気伝導度が0.01 μ S/m以下になるまで純水で洗浄を繰り返した。洗浄により得られたPC共重合体の塩化メチレン溶液を濃縮・粉碎し、得られたフレークを減圧下100°Cで乾燥した。NMRにより求めたポリテトラメチレングリコールービス(4-ヒドロキシベンゾエート)残基の量は4.5質量%であった。

得られたPC共重合体について、以下の方法により、粘度数、共重合量、ガラス転移温度T_g及び流れ値(Q値)を測定した。結果を表1に示す。

[0047] (1) 粘度数(VN)の測定

ISO 1628-4(1999)に準拠して測定した。

(2) 共重合量(含有量)の測定

共重合体の ¹H-NMRを測定し、各プロトン(下線部)を以下のように帰属した。

δ 1.4-1.9: BPAの CH_3 、 $-\text{O}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-$

δ 3.3-3.5: $-\text{O}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-$

δ 4.3-4.4: $-\text{CO}-\text{O}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

それぞれの積分値から、上記一般式(II)で表されるフェノール変性ジオールカーボネート部と、上記一般式(I)で表されるBPAカーボネート部とのモル比を算出した後、質量換算し、算出した。その算出例を以下に示す。

<算出例>

δ 1.4-1.9の積分値が858.6、 δ 3.3-3.5の積分値が118.7、 δ 4.3-4.4の積分値が10.21のとき、

繰返し数 $n=118.7 \div 10.21 + 1 = 12.6$

$BPA = [(858.6 - 118.7 - 10.21) / 6] = 121.6$

フェノール変性ジオール $= (10.21 / 4) = 2.55$

BPAカーボネート部のモル比は下記の計算により、97.9mol%である。

$[(858.6 - 118.7 - 10.21) / 6] / \{ (10.21 / 4) + [(858.6 - 118.7 - 10.21) / 6] \} \times 100 = 97.9 \text{mol\%}$

フェノール変性ジオールカーボネート部のモル比は下記の計算により、2.05mol%である。

$(10.21 / 4) / \{ (10.21 / 4) + [(858.6 - 118.7 - 10.21) / 6] \} \times 100 = 2.05 \text{mol\%}$

従って、フェノール変性ジオールカーボネート部の共重合量[質量%]は次式により8.9質量%となる。

$2.05 \times (136 + 120 + 12.6 \times 72 + 12 + 16) \div (2.05 \times (136 + 120 + 12.6 \times 72 + 12 + 16) + 97.9 \times 254) \times 100 = 8.9 \text{質量\%}$

(3) ガラス転移温度Tgの測定

ISO 11357に準拠して測定した。

(4) 流れ値(Q値)

高架式フローテスターを用い、JIS K7210により、280℃、15.7MPaの圧力下に、直径1mm、長さ10mmのノズルより流出する溶融樹脂量(mL/sec)を測定した。溶融粘度の低下とともに流れ値(Q値)は増加する。

[0048] 実施例2～7

実施例1において、ポリテトラメチレングリコールービス(4-ヒドロキシベンゾエート)の種類と添加量、PTBPの添加量を表1に示す量とした以外は実施例1と同様にしてPC共重合体を得た。得られたPC共重合体の粘度数、共重合量、ガラス転移温度Tg及び流れ値(Q値)を実施例1と同様にして測定した。結果を表1に示す。

[0049] [表1]

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
原料PTMGのMn	600	1000	1000	1000	2000	2000	2900
フェノール変性ジオール の添加量[g]	136	191	273	382	136	273	273
PTBP添加量[g]	92.9	95.6	92.9	92.9	94.7	69.7	86.5
粘度数	39.6	38.9	39.6	39.6	39.2	47.6	41.5
T _g [°C]	127	116	112	102	125	108	111
フェノール変性ジオール の共重合量(含有 量)[質量%]	4.5	6.4	8.9	12.7	4.5	9.2	9.0
Q値 [$\times 10^{-2}$ mL/s]	69	101	126	130<	64	64	115

[0050] 実施例8

実施例7で得たPC共重合体70.0質量部とタフロンFN1500(商品名, 出光石油化学(株)製, Bis-Aポリカーボネート, VN=39.5)30.0質量部に、アデカスタブPEP36(商品名, 旭電化工業(株)製, リン系酸化防止剤)0.05質量部を配合し、ベント付き40mmφの押出機によって樹脂温度250°Cで造粒し、ペレットを得た。得られたペレットの粘度数、共重合量、ガラス転移温度T_g及び流れ値(Q値)を実施例1と同様にして測定した。結果を表2に示す。

[0051] 実施例9

実施例3で得たPC共重合体69.8質量部とタフロンFN1500(商品名, 出光石油化学(株)製, Bis-Aポリカーボネート, VN=39.5)を29.9質量部、ダイヤナールBR83(商品名, 三菱レイヨン(株)製, アクリル系樹脂, 分子量40,000)0.1質量部、KR511(商品名, 信越シリコーン(株)製, メトキシ基及びビニル基を有するオルガノポリシロキサン)0.1質量部、セロキサイド2021P(商品名, ダイセル化学工業(株)製, 脂環式エポキシ化合物)0.05質量部、アデカスタブPEP36(商品名, 旭電化工業(株)製, リン系酸化防止剤)0.05質量部を配合し、ベント付き40mmφの押出機によって樹脂温度260°Cで造粒し、ペレットを得た。得られたペレットの粘度数、共重合量、ガラス転移温度T_g及び流れ値(Q値)を実施例1と同様にして測定した。結果を表2に示す。

[0052] [表2]

表2

配合成分(質量部)		実施例8	実施例9
PC共重合体	種類	実施例7	実施例3
	配合量	70.0	69.8
タフロンFN1500		30.0	29.9
ダイヤナールBR83		—	0.1
KR511		—	0.1
セロキサイド2021P		—	0.05
アデカスタブPEP36		0.05	0.05
粘度数		41.0	39.6
T _g [°C]		119	120
フェノール変性ジオールの共重合量(含有量)[質量%]		6.3	6.3
Q値[×10 ⁻² mL/s]		83	90

[0053] 比較例1

邪魔板、パドル型攪拌翼を備えた内容積1Lの槽型反応器に、実施例1(1)で得たPCオリゴマー溶液137mL、製造例4で得たポリテトラメチレングリコールービス(4-ヒドロキシベンゾエート)(PTMG鎖のMn=2900)35g、トリエチルアミン85μLを仕込み、ここに6.4質量%水酸化ナトリウム水溶液38.0gを攪拌下で添加し、10分間反応を行った。次いで、PTBPの塩化メチレン溶液(PTBP0.53gを塩化メチレン10mLに溶解したもの)、BPAの水酸化ナトリウム水溶液(NaOH 3.80gと亜二チオン酸ナトリウム8mgを水55mLに溶解した水溶液に、BPA 3.92gを溶解したものを)を添加し、50分間重合反応を実施した。

希釈のため塩化メチレン100mLを加え10分間攪拌し、静置して、PC共重合体を含む有機相と過剰のBPA及びNaOHを含む水相に分離させ、有機相(PC共重合体の塩化メチレン溶液)を単離した。

このようにして得られたPC共重合体の塩化メチレン溶液を、その溶液に対して15体積%の0.03mol/L水酸化ナトリウム水溶液、0.2mol/L塩酸で順次洗浄し、次いで洗浄後の水相中の電気伝導度が0.01μS/m以下になるまで純水で洗浄

を繰り返した。洗浄により得られたPC共重合体の塩化メチレン溶液を濃縮・乾燥することにより、ポリマー固形物を得た。得られたポリマーは軟質でゴムのな感触(エラストマー性)を有していた。NMRにより求めたポリテトラメチレングリコールービス(4-ヒドロキシベンゾエート)残基の量は42質量%、Tgは-30℃以下であった。

[0054] 実施例10

実施例1で得たPC共重合体100質量部にアデカスタブPEP36(商品名, 旭電化工業(株)製, リン系酸化防止剤)を0.05質量部配合し、ベント付き40mmφの押出機によって樹脂温度250℃で造粒し、ペレットを得た。

レンズ直径20mm、レンズ最小肉厚2.0mmの凸レンズの金型を使用し、得られたペレットを射出成形することによりレンズを成形した。成形条件は、樹脂温度260℃、保持圧力160MPaとした。得られたレンズは、歪み評価方法[ヘイドン(HEIDON)社の歪み計(Strain Detector)を使用し、直交ニコル法により歪計の透過窓での目視において判定]において、レンズの中心部半径9mm以内の領域において全体に渡り光学的に着色が見られないものであった。

別途、上記ペレットから25×30×3.0mmの成形品を作製し、全光線透過率を測定した結果、90.5%であった。

[0055] 実施例11

実施例8で得られたペレットを用いた以外は、実施例10と同様の条件で凸レンズを成形した。得られたレンズは、実施例10と同様の歪み評価方法による判定で、レンズの中心部半径9mm以内の領域において全体に渡り光学的に着色が見られないものであった。

別途、上記ペレットから25×30×3.0mmの成形品を作製し、全光線透過率を測定した結果、82.4%であった。

[0056] 参考例1

タフロンFN1500(商品名, 出光石油化学(株)製, Bis-Aポリカーボネート, VN=39.5)にアデカスタブPEP36(商品名, 旭電化工業(株)製, リン系酸化防止剤)を0.05質量部配合し、ベント付き40mmφの押出機によって樹脂温度250℃で造粒し、ペレットを得た。

得られたペレットを用い実施例10と同じ金型及び射出成形機を用いてレンズを成形した。保持圧力160MPaの条件で樹脂温度を260℃、270℃、280℃に変えて成形を行った。その結果、樹脂温度260℃では、実施例10と同様の歪み評価方法による判定で、中心部半径9mm以内の領域において濃い着色を示し、実施例10と同等に光学的に着色が見られないレンズは得られなかった。樹脂温度を280℃にしたところ、上記歪み評価方法による判定で、実施例10とほぼ同等に光学的に着色が見られないレンズを得ることができた。

以上の結果から、本発明のPC共重合体を用いることにより、光学的に歪みの少ないレンズ成形品を得ることが可能となる上、成形条件を緩和することができることがわかる。したがって、成形サイクルの時間短縮等も期待される。

別途、上記ペレットから25×30×3.0mmの成形品を作製し、全光線透過率を測定した結果、90.0%であった。

[0057] 実施例12～15及び比較例2、3

実施例2及び5で得たPC共重合体、並びにタフロンFN1500(商品名、出光石油化学(株)製、Bis-Aポリカーボネート、VN=39.5)それぞれにアデカスタブPEP36(商品名、旭電化工業(株)製、リン系酸化防止剤)を0.05質量部配合し、ベント付き40mmφの押出機によって樹脂温度250℃で造粒し、ペレットを得た。

レンズ直径77mm、レンズ最小肉厚1.4mmの凹レンズの金型を使用し、得られたペレットを射出圧縮成形することにより、レンズを作製した。使用した射出成形機の型締力は980kN、樹脂温度は270℃又は250℃、金型温度は120℃、100℃又は80℃とした。下記の歪み評価方法により、レンズの歪みを評価した。評価結果を表3に示す。

<歪み評価方法>

ヘイドン(HEIDON)社の歪み計(Strain Detector)を使用し、直交ニコル法により、歪み計の透過窓からの目視で判定した。判定基準は、レンズの中心部半径35mm以内の領域において、全体に渡り著しく濃い着色のあるものを「×」、光学的に着色が見られないものを「○」とした。

[0058] [表3]

表3

	比較例2	実施例12	実施例13	比較例3	実施例14	実施例15
原料ポリカーボネート樹脂	FN1500	実施例2	実施例5	FN1500	実施例2	実施例5
樹脂温度 [°C]	270	250	250	250	250	250
金型温度 [°C]	120	100	100	100	80	80
歪み評価結果	×	○	○	*	○	○

*: レンズ中心部で転写不良が生じ、樹脂が金型内に十分に充填されなかった

[0059] このように、本発明のPC共重合体を用いることにより、金型への転写性を向上させるだけでなく、光学的な歪み発生をも効果的に抑制したレンズを作製することができた。

実施例16

導光板の金型(35mm×45mm、ゲート側厚み=0.8mm、反ゲート側厚み=0.6mm)を使用し、実施例9のペレットを射出圧縮成形することにより、導光板を作製した。樹脂温度は280°C、金型温度は100°Cとした。

別途、上記ペレットから25×30×3.0mmの成形品を作製し、全光線透過率を測定した結果、92.0%であった。

[0060] 比較例4

タフロンFN1500(商品名, 出光石油化学(株)製, Bis-Aポリカーボネート, VN=39.5)99.7質量部、ダイヤナールBR83(商品名, 三菱レイヨン(株)製, アクリル系樹脂, 分子量40,000)0.1質量部、KR511(商品名, 信越シリコン(株)製, メトキシ基及びビニル基を有するオルガノポリシロキサン)0.1質量部、セロキサイド2021P(商品名, ダイセル化学工業(株)製, 脂環式エポキシ化合物)0.05質量部、アデカスタブPEP36(商品名, 旭電化工業(株)製, リン系酸化防止剤)0.05質量部を配合し、ベント付き40mmφの押出機によって樹脂温度260°Cで造粒し、ペレットを得た。樹脂温度は280°C、金型温度は100°Cとした。得られたペレットを用い、実施例16と同様にして導光板を作製した。

別途、上記ペレットから25×30×3.0mmの成形品を作製し、全光線透過率を測定した結果、91.5%であった。

[0061] 実施例16及び比較例4で得た導光板のプリズムの凹凸を、走査型レーザー顕微鏡

(Lasertec社製, SLM700)で測定した。実施例16で得た導光板のプリズムの凹凸の高さを100とした場合、比較例4で得た導光板のプリズムの凹凸の高さは90であった。

また、それぞれの導光板を、上記歪み評価方法により評価した結果、実施例16の導光板はその面積の70%が光学的に着色が見られなかったのに対し、比較例4の導光板においては光学的に着色が見られない面積は30%であった。

以上のように、本発明のPC共重合体は、従来知られているエラストマー性を示すポリテトラメチレングリコールビス(4-ヒドロキシベンゾエート)共重合ポリカーボネートと異なり、光学成形品を得るのに適した成形性、透明性を有する。

従来のポリカーボネート系樹脂を用い、光学レンズのような厚みや厚み差がある成形品を得ようとした場合、光学的な歪みが大きく残り、問題となる。本発明のPC共重合体を用いることで、問題となる光学的な歪みを低減することができるため、レンズ性能の向上(例えば複屈折の低減)が期待できる。

さらには、非常に薄肉で且つ高い転写性が求められる導光板の成形においても、転写性が向上した導光板を得ることが可能であり、導光板の性能、例えば輝度の更なる向上等が期待できる他、導光板の厚みの更なる薄肉化を可能とすることが期待できる。

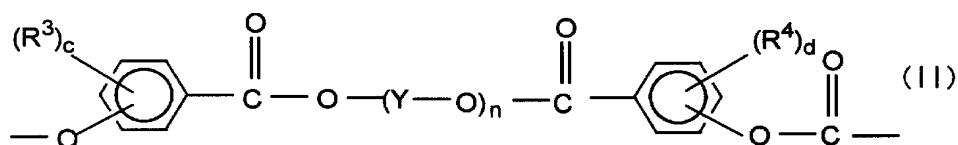
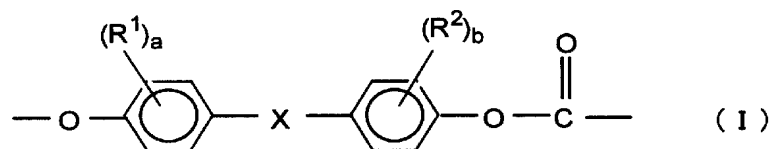
産業上の利用可能性

[0062] 本発明によれば、輝度が向上し、かつ複屈折が低減した光学成形品、導光板、レンズなどを得ることができる。

請求の範囲

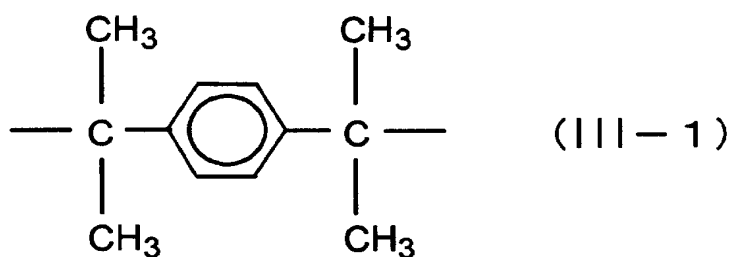
[1] 下記一般式(I)及び(II)

[化1]



[式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基を示す。 X は単結合、炭素数1～8のアルキレン基、炭素数2～8のアルキリデン基、炭素数5～15のシクロアルキレン基、炭素数5～15のシクロアルキリデン基、 —S— 、 —SO— 、 $\text{—SO}_2\text{—}$ 、 —O— 、 —CO— 又は下記式(III-1)もしくは下記式(III-2)

[化2]



で表される結合を示す。 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基を示し、 Y は炭素数2～15の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示す。 a ～ d は、それぞれ0～4の整数であり、 n は2～450の整数である。]

で表される繰り返し単位を有し、上記一般式(II)で表される繰り返し単位の含有量が1〜30質量%であり、粘度数が30〜71であることを特徴とするポリカーボネート共重合体。

- [2] 一般式(II)において、Yが、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 及び $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ から選ばれる一種以上である請求項1に記載のポリカーボネート共重合体。
- [3] 粘度数が37〜62である請求項1又は2記載のポリカーボネート共重合体。
- [4] 280℃における流れ値(Q値)が $30 \times 10^{-2} \text{ mL/s}$ 以上である請求項1〜3のいずれかに記載のポリカーボネート共重合体。
- [5] 請求項1〜4のいずれかに記載のポリカーボネート共重合体と、他のポリカーボネート樹脂を含むポリカーボネート共重合体組成物。
- [6] (A)請求項1〜4のいずれかに記載のポリカーボネート共重合体又は請求項5に記載のポリカーボネート共重合体組成物100質量部と、(B)分子量が200〜10万のアクリル系樹脂0.01〜1質量部を含むポリカーボネート系樹脂組成物。
- [7] さらに、(C)脂環式エポキシ化合物0.01〜1質量部又は(D)アルコキシ基、ビニル基及びフェニル基から選ばれる一種以上を有するポリシロキサン化合物0.01〜3質量部を含む請求項6に記載のポリカーボネート系樹脂組成物。
- [8] 請求項1〜4のいずれかに記載のポリカーボネート共重合体、請求項5に記載のポリカーボネート共重合体組成物又は請求項6もしくは7に記載のポリカーボネート系樹脂組成物からなる光学成形品。
- [9] 請求項1〜4のいずれかに記載のポリカーボネート共重合体、請求項5に記載のポリカーボネート共重合体組成物又は請求項6もしくは7に記載のポリカーボネート系樹脂組成物からなる導光板。
- [10] 請求項1〜4のいずれかに記載のポリカーボネート共重合体、請求項5に記載のポリカーボネート共重合体組成物又は請求項6もしくは7に記載のポリカーボネート系樹脂組成物からなるレンズ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002744

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08G64/06, C08L69/00, G02B1/04, G02B6/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08G64/00-64/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4607070 A (BAYER AKTIENGESELSCHAFT), 19 August, 1986 (19.08.86), Claim 1 & JP 60-94420 A page 1, lower left column, line 5 to page 2, upper left column, 8th line from the bottom & EP 136621 A2	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 March, 2005 (09.03.05)

Date of mailing of the international search report
29 March, 2005 (29.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G 64/06、C08L 69/00、G02B 1/04、G02B 6/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G 64/00- 64/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2005年

日本国公開実用新案公報 1971-2005年

日本国登録実用新案公報 1994-2005年

日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 4607070 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 1986. 08. 19、請求項1 & JP 60-94420 A、第1頁左下欄第5行-第2頁左上 欄下から第8行 & EP 136621 A2	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 03. 2005

国際調査報告の発送日

29.03.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡

4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456